

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2004115780

Publication date: 2004-04-15

Inventor: SUMITANI MASANORI; MIMURA TERUO; OKAMURA NAOMI

Applicant: CEMEDINE CO LTD

Classification:

- **international:** C08L101/10; C08L25/04; C08L33/08; C08L63/00;
C08L101/00; C08L25/00; C08L33/00; C08L63/00;
(IPC1-7): C08L101/10; C08L25/04; C08L33/08;
C08L63/00

- **european:**

Application number: JP20030301494 20030826

Priority number(s): JP20030301494 20030826; JP20020261857 20020906

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2004115780

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition having excellent workability, adhesion, and heat resistance, while scarcely having toxicity, and capable of being suitably used as an adhesive which is especially improved in the adhesion to a slightly-adhesive material, such as a polyolefin material.

SOLUTION: This curable composition contains (A) a polymer having a hydrolyzable silicon-containing functional group, (B) a tackifier, (C) an acrylic polymer, and (D) a curing catalyst. An oxyalkylene polymer having the silicon-containing functional group which is cross-linkable by forming a silonaxe bond is preferably used as the polymer (A).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-115780

(P2004-115780A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 101/10
C08L 25/04
C08L 33/08
C08L 63/00

F I

C08L 101/10
C08L 25/04
C08L 33/08
C08L 63/00

テーマコード(参考)

4J002

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-301494 (P2003-301494)	(71) 出願人	000108111 セメダイン株式会社 東京都品川区東五反田4丁目5番9号
(22) 出願日	平成15年8月26日 (2003.8.26)	(74) 代理人	100080230 弁理士 石原 詔二
(31) 優先権主張番号	特願2002-261857 (P2002-261857)	(72) 発明者	隅谷 誠徳 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
(32) 優先日	平成14年9月6日 (2002.9.6)	(72) 発明者	三村 輝雄 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岡村 直実 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
		F ターム(参考)	4J002 AA03W AF02X BC02X BG04Y BK00X CC04X CD00Z FD146 GJ01

(54) 【発明の名称】硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】

作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少なく、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられる硬化性組成物を提供する。

【解決手段】

(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体、(B) 粘着付与剤、(C) アクリル系重合体、及び(D) 硬化触媒を含有するようにした。上記(A)として、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体を用いることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体、
- (B) 粘着付与剤、
- (C) アクリル系重合体、及び
- (D) 硬化触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】

前記(A)が、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記(A)が、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体及び(メタ)アクリル酸(共)重合体よりなる組成物であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。 10

【請求項 4】

前記(B)が、スチレン系(共)重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記(C)が、アクリル酸エステルの1種以上を重合させたアクリル系(共)重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の硬化性組成物。 20

【請求項 6】

前記(D)がシラノール縮合触媒であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

(E)エポキシ樹脂をさらに添加することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物に関し、特に作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少ない硬化性組成物に関し、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられる硬化性組成物に関する。 30

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン材料、例えば、ポリエチレン(P E)、ポリプロピレン(P P)、エチレンプロピレン三元共重合体(E P D M)等のポリオレフィン共重合体またはこれらのポリオレフィン材料のいずれかを含む混合成形体など、は以前より各種分野での需要があつたが、近年、これまで用いられてきた塩化ビニル樹脂がその焼却時に塩化水素ガスを発生し、環境上、好ましくないことが明らかとなつたため、塩化ビニル樹脂に代わる材料としてポリオレフィン材料が検討され、その需要は急激に伸びつつある。ポリオレフィン材料は、リサイクル可能でより安全な材料ではあるが、接着又は塗装における接着性が悪いという問題があつた。 40

【0003】

ポリオレフィン材料に用いられる接着剤として、ウレタン系、ポリエステル系、水性アクリルエマルジョン系等のポリオレフィン用接着剤がこれまで提案されてきたが、これらの接着剤を用いても十分な接着強度が得られてはいない。また、ポリオレフィン材料の接着または塗装における接着性を高めるために、強酸、強アルカリによる化学処理、プライマー処理、コロナ処理、減圧プラズマ処理、UV処理、レーザー照射処理などの表面処理を施す方法が検討されてきたが、いずれも毒性の問題や、作業性、接着性又は耐熱性が悪い等の問題点があつた。 50

【特許文献 1】特開昭 50-156599 号公報
 【特許文献 2】特開昭 52-73998 号公報
 【特許文献 3】特開昭 62-230822 号公報
 【特許文献 4】特開昭 60-228516 号公報
 【特許文献 5】特開昭 63-112642 号公報
 【特許文献 6】特開平 1-131271 号公報
 【特許文献 7】特開昭 55-9669 号公報
 【特許文献 8】特開昭 59-122541 号公報
 【特許文献 9】特開昭 60-6747 号公報
 【特許文献 10】特開昭 61-233043 号公報
 【特許文献 11】特開平 3-79627 号公報
 【特許文献 12】特開平 4-283259 号公報
 【特許文献 13】特開平 5-70531 号公報
 【特許文献 14】特開平 5-287186 号公報
 【特許文献 15】特開平 11-80571 号公報
 【特許文献 16】特開平 11-116763 号公報
 【特許文献 17】特開平 11-130931 号公報
 【特許文献 18】特開平 11-80571 号公報
 【特許文献 19】特開平 11-100427 号公報
 【特許文献 20】特開 2000-143757 号公報
 【特許文献 21】特開 2000-169544 号公報
 【特許文献 22】特開 2002-212415 号公報
 【特許文献 23】特許第 3030020 号公報
 【特許文献 24】特許第 3295663 号公報
 【特許文献 25】特許第 3313360 号公報
 【特許文献 26】特許第 3317353 号公報
 【特許文献 27】特許第 3350011 号公報
 【特許文献 28】特開昭 59-78223 号公報
 【特許文献 29】特公平 2-42367 号公報

10

20

30

【発明の開示】
 【発明が解決しようとする課題】
 【0004】

本発明は、作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少なく、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられる硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために、本発明の硬化性組成物は、(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体、(B) 粘着付与剤、(C) アクリル系重合体、及び(D) 硬化触媒を含有することを特徴とする。

40

【0006】

上記(A)として、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体を用いることができる。

【0007】

上記(A)として、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体及び(メタ)アクリル酸(共)重合体よりなる組成物を用いることが好ましい。

【0008】

上記(B)が、スチレン系(共)重合体であることが好適である。

【0009】

50

上記 (C) として、アクリル酸エステルの 1 種以上を重合させたアクリル系 (共) 重合体が好適に用いられる。

【0010】

上記 (D) がシラノール縮合触媒であることが好適である。

【0011】

上記硬化性組成物に、(E) エポキシ樹脂をさらに添加することが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少なく、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられる硬化性組成物を提供することができる。
10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に本発明の実施の形態を説明するが、これらの実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0014】

本発明の硬化性組成物は、下記成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) を含有する硬化性組成物である。

(A) 加水分解性の硅素含有官能基を有する重合体

20

(B) 粘着付与剤

(C) アクリル系重合体

(D) 硬化触媒

【0015】

本発明において、(A) 成分として用いられる加水分解性の硅素含有官能基を有する重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば特許文献 1～3 等で提案された様な分子末端に加水分解性の硅素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体、特許文献 4～6 等で提案された様なシロキサン結合を形成することによって架橋し得る硅素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体並びに (メタ) アクリル酸 (共) 重合体よりなる組成物等を挙げることができる。特に特許文献 4～6 等で提案された、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る硅素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体並びに (メタ) アクリル酸 (共) 重合体よりなる組成物が接着特性の面で好ましい。
30

30

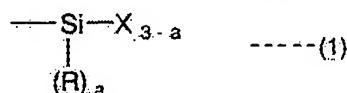
【0016】

また、上記加水分解性の硅素含有官能基を有する重合体 (A) としては、例えば、特許文献 1～27 中に開示されているものを挙げることができる。本発明における加水分解性の硅素含有官能基を有する重合体 (A) としては具体的には、分子内に 1 個以上の架橋性シリル基を含有する、主鎖がそれぞれオルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシアルキレン重合体、ビニル変性ポリオキシアルキレン重合体、ビニル系重合体、ポリエステル重合体、アクリル酸エステル重合体、メタアクリル酸エステル重合体、これらの共重合体や混合物等を挙げができる。架橋性シリル基は、シーリング材の硬化性や硬化後の物性等の点から、分子内に 1～5 個含まれるのが好ましい。更に、架橋性シリル基は、架橋しやすく製造しやすい次の一般式 (1) で示されるものが好ましい。
40

40

【0017】

【化 1】



【0018】

50

(式中、R は炭化水素基であり、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリ-

ル基又は炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。Xで示される反応性基はハロゲン原子、水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシリオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる基であり、Xが複数の場合には、Xは同じ基であっても異なった基であってもよい。このうちXはアルコキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。aは0、1又は2の整数であり、1が最も好ましい。)

【0019】

上記加水分解性の硅素含有官能基を有する重合体(A)の主鎖は、硬化後の引張接着性、モジュラス等の物性の点から、オルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシアルキレン重合体及び/又はビニル変性ポリオキシアルキレン重合体が好ましく、オルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシプロピレン重合体、アクリル変性ポリオキシプロピレン重合体、及び/又はメタクリル変性ポリオキシプロピレン重合体が更に好ましい。

【0020】

前記の分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいビニル変性ポリオキシアルキレン重合体は、分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいポリオキシアルキレン重合体の存在下で、ラジカル重合開始剤の添加あるいは紫外線照射などの通常のラジカル重合方法により、1種又は2種以上のビニル系单量体を重合させる等して得ることができる(特許文献28及び29等が参考として挙げられるが、これらに限定されるものではない)。

【0021】

ビニル系单量体としては、分子内に1個以上の重合性不飽和結合を有する化合物であつて、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ステレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ベンジル、グリジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、グリジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、n-メチロールアクリルアミド、エトキシ化フェノールアクリレート、エトキシ化パラクミルフェノールアクリレート、エトキシ化ノルフェノールアクリレート、プロポキシ化ノニルフェノールアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、イソボルニルアクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸ジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペントエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペントエリスリトールペントアクリレート、ジペントエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペントエリスリトールテトラアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、ω-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸ダイマー、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、ジンクジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレ

30

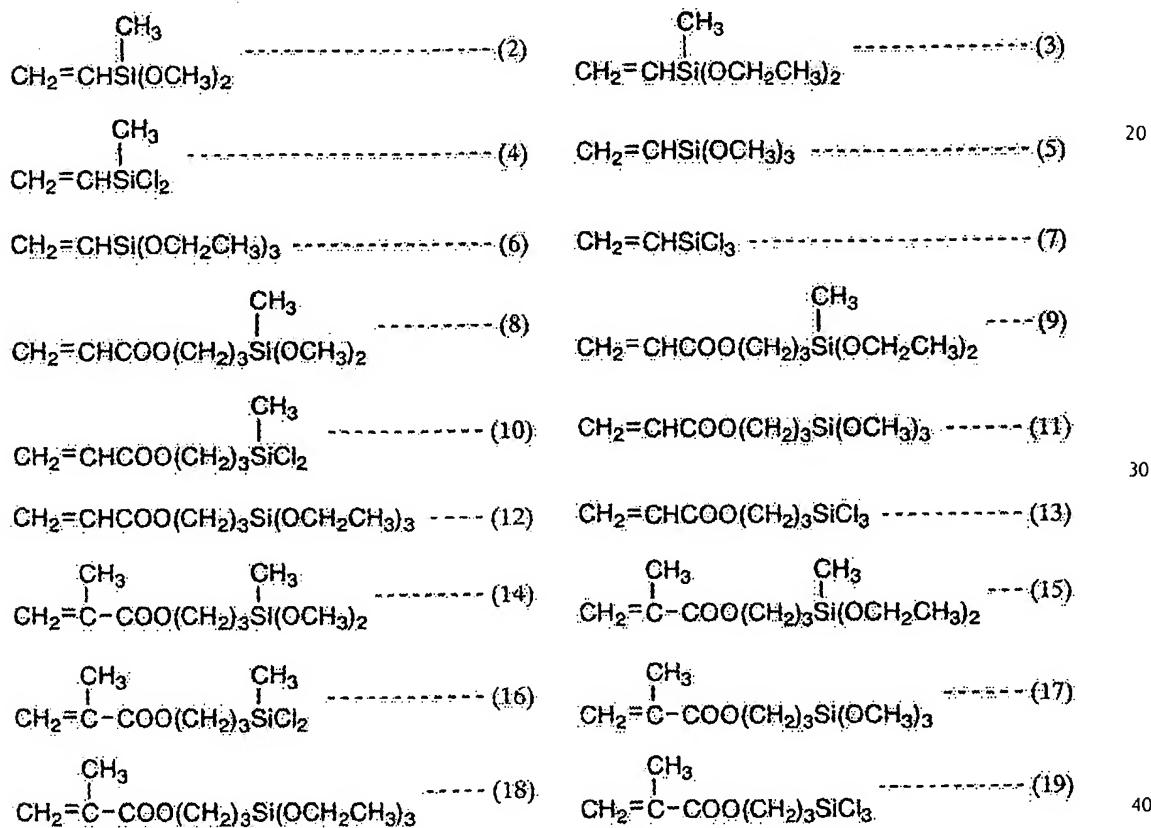
40

50

シグリコールジアクリレート、テトラエチレンジコールジアクリレート、プロポキシ化
ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エ
トキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタアクリレートエステル、テト
ラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタク
リレート、ラウリルメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリ
エチレンジコールジメタクリレート、エチレンジコールジメタクリレート、テトラエ
チレンジコールジメタクリレート、ポリエチレンジコールジメタクリレート、1, 4
-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレンジコールジメタクリレート、1, 6-
ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3
-ブタンジオールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、ジ
ンクジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、また、次の化学式
(2) ~ (25) で示される各化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものでは
ない。

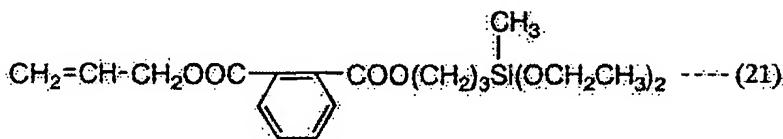
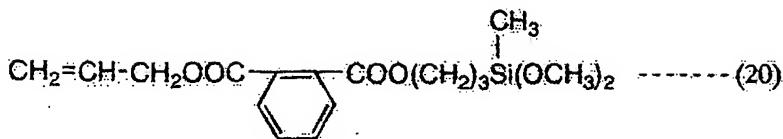
【0022】

【化2】

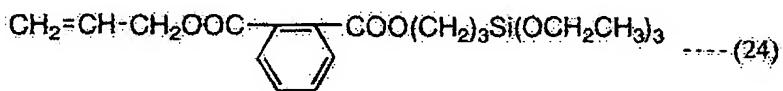
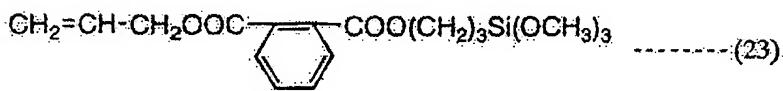
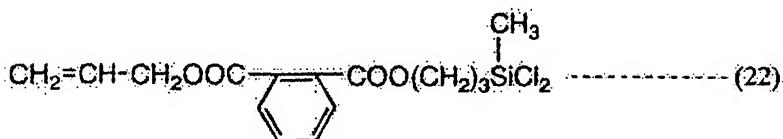


【0023】

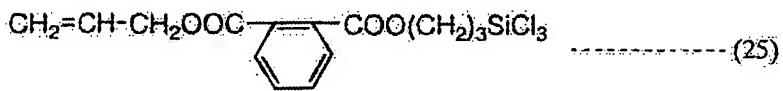
【化3】



10



20



【0024】

ビニル系单量体は、オルガノシロキサンを含有していてもよいポリオキシアルキレン重合体100重量部に対して、0.1~1000重量部、更には1~200重量部の範囲で使用するのが好ましい。なお、分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいビニル変性ポリオキシアルキレン重合体としては、分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいポリオキシアルキレン重合体と、前記ビニル系单量体の1種以上を重合して得られる重合体に架橋性シリル基を導入して得られる、架橋性シリル基含有ビニル系重合体とをブレンドしたものを使用することもできる。

【0025】

本発明において、加水分解性の硅素含有官能基を有する重合体(A)の数平均分子量は1000以上、特に6000~30000で分子量分布の狭いものが、硬化前の粘度が低いので取り扱い易く、硬化後の強度、伸び、モジュラス等の物性が好適である。上記成分(A)は1種のみで用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0026】

(B) 成分である前記粘着付与剤の例としては、たとえばスチレン系(共)重合体；クマロン-インデン樹脂、クマロン樹脂にナフテン樹脂、フェノール樹脂、ロジンなどを混合したものなどのクマロン系樹脂；p-t-ブチルフェノール-アセチレン樹脂、重合度が低く低軟化点(60~100℃程度)のフェノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、粘着性のみならず接着性や耐熱性も向上させるテルペン-フェノール樹脂、テルペン樹脂などのフェノール系、テルペン系樹脂；合成ポリテルペン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂などの石油系炭化水素樹脂；ロジンやロジンのペントエリスリトール・

30

40

50

エステル、ロジンのグリセロール・エステル、水素添加ロジン、高度に水素添加したウッドレジン、水素添加ロジンのメチルエステル、水素添加ロジンのトリエチレングリコールエステル、水素添加ロジンのペンタエリスリトール・エステル、重合ロジン、重合ロジンのグリセロール・エステル、樹脂酸亜鉛、硬化ロジンなどのロジン誘導体；低分子量ポリスチレン、その他の特殊調合品などがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのなかではスチレン系重合体及び／又はスチレン系共重合体が特に好ましい。これらの粘着付与剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。(B)成分の配合割合は、成分(A)100重量部に対して、10～400重量部用いることが好ましく、より好ましくは30～300重量部であり、更により好ましくは50～200重量部である。具体的には、(E)エポキシ樹脂を添加しない場合、成分(A)100重量部に対して¹⁰、(B)成分を30～150重量部用いることが好適であり、(E)エポキシ樹脂を添加する場合は、70～200重量部用いることが好ましい。

【0027】

上記スチレン系(共)重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されないが、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系单量体の1種以上を(共)重合して得られる(共)重合体が挙げられる。スチレン系重合体としては、具体的には、三井化学(株)製の商品名:FTR-8100及びFTR-8120等を用いることができる。また、スチレン系共重合体として、スチレン系单量体の1種以上と、これと共重合可能な他の单量体の1種以上とを共重合させて得られる共重合体を用いることも可能である。共重合可能な单量体としては、特に限定されないが、例えば、1-ヘプテン、エチル-1-ブテン及びメチル-1-ノネン等の炭素原子数が2～12の α -オレフィン類；1,4-ペントジエン及びジシクロペントジエン等の非共役ジエン類などの不飽和化合物が挙げられる。スチレン系共重合体としては、具体的には、三井化学(株)製の商品名:FTR-6100、FTR-6125及びFTR-7125等を用いることができる。上記スチレン系(共)重合体は、単独で用いても良く、2種以上併用しても良い。²⁰

【0028】

(C)成分として用いられるアクリル系重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されず、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリラミド等のアクリル系单量体から選ばれる1種以上を重合させたアクリル系(共)重合体を用いることができる。好ましい例として、(メタ)アクリル酸エステルの1種以上を重合させたアクリル系(共)重合体が挙げられ、特に、(メタ)アクリル酸エステル单量体を主成分としたものであり、エステル部分の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステルを用いることがより好ましい。³⁰

【0029】

エステル部分の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシルおよび(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸アルキル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルおよび(メタ)アクリル酸トリシクロデシニル等の(メタ)アクリル酸脂環式アルキル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルおよび(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン付加反応物等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル；(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸クロロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチルおよび(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等のヘテロ原子含有(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられるが、これらに限らない。また、これらの中の1種類または2種類以上を併⁴⁰⁵⁰

用してもよい。上記（メタ）アクリル酸エステルの中でも、ガラス転移温度が低い重合体が得られるという理由から、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびアクリル酸2-メトキシエチルが好ましい。

【0030】

また、アクリル系重合体には、上記アクリル系单量体以外にこれと共重合可能な他の单量体を共重合させることも可能である。共重合可能な单量体としては、例えば、 α -オレフィン類、ビニルエステル類およびビニルエーテル類などのビニル系单量体が挙げられる。

【0031】

上記アクリル系重合体のガラス転移温度は10℃以下であり、好ましくは0℃以下、さらには好ましくは-10℃以下である。また、重量平均分子量は500以上20,000以下であり、700以上10,000以下であることが好ましい。ガラス転移温度が10℃より高いと、低温における作業性が悪くなる。また、重量平均分子量が20,000を越えると、十分な可塑性が発現されないため作業性が悪くなり、一方、500未満であると、低分子の重合体がブリードするため汚染性が低下する。（C）成分の配合割合は、成分（A）100重量部に対して、10～200重量部用いることが好ましく、40～100重量部用いることがより好適である。上記アクリル系重合体は、単独で用いても良く、2種以上併用しても良い。

【0032】

上記（D）硬化触媒としては、（A）成分に対し硬化触媒の作用を示すものであれば特に限定されないが、シラノール縮合触媒を用いることが好ましい。シラノール縮合触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物またはこれらとカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤等の公知のシラノール縮合触媒が挙げられる。

（D）成分としてシラノール縮合触媒を用いる場合、シラノール縮合触媒の配合割合は、成分（A）100重量部に対して、0.1～20重量部用いることが好ましい。これらの硬化触媒は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】

本発明の硬化性組成物には、更に（E）エポキシ樹脂を添加することが好適である。該（E）エポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されないが、ビスフェノール型エポキシ樹脂やポリオキシアルキレン骨格を有するエポキシ樹脂を用いることが好ましい。上記ポリオキシアルキレン骨格を有するエポキシ樹脂としては、ポリオキシアルキレン構造を有するものであれば特に限定されないが、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールADや、ノボラック等を含みポリオキシアルキレン単位を有するエポキシ樹脂がより好適な例として挙げられる。

【0034】

該（E）エポキシ樹脂の配合割合は、成分（A）100重量部に対して、5～200重量部用いることが好ましく、30～150重量部が更に好適である。該エポキシ樹脂は単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0035】

(E) エポキシ樹脂を添加する場合、該エポキシ樹脂に対する硬化剤（エポキシ樹脂硬化剤）を添加する。エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に使用されているエポキシ樹脂用の硬化剤が使用可能であり、特に限定されないが、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラシン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-ト里斯（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類；3級アミン塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ケチミン類；ジシアソニアミド類；三フッ化ホウ素錯化合物類；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸などのごとき無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類等の化合物が挙げられる。上記¹⁰硬化剤の使用量はエポキシ樹脂および硬化剤の種類により異なるが、エポキシ樹脂100重量部に対し、硬化剤を0.1～300部の範囲で目的に応じて適宜使用すればよい。これらの硬化剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。また、成分(A)に対し硬化触媒作用を示し且つエポキシ樹脂の硬化剤となりうるものを上記硬化触媒(D)及び硬化剤として用いることも無論可能である。

【0036】

本発明の硬化性組成物には、上記した成分に加えて粘度、物性を調整するために必要に応じて、充填剤、可塑剤、接着付与剤、安定剤、ワックス、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、揮発剤、着色剤等の各種添加剤を配合することができる。²⁰

【0037】

可塑剤としては、プロセスオイルまたは他の炭化水素類でポリマーと相溶するものであれば特に限定されるものではなく、公知各種の可塑剤が使用可能である。例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エ斯特ル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル；部分水添ターフェニル等の炭化水素油；プロセスオイル類；アルキルベンゼン類等が挙げられる。³⁰

【0038】

充填剤には、例えば、通常の炭酸カルシウム、カーボンブラック、クレー、タルク、酸化チタン、生石灰、カオリン、ゼオライト、珪藻土、塩化ビニルペーストレンジ、ガラスバルーン、塩化ビニリデン樹脂バルーン、アクリロニトリル・メタクリロニトリル樹脂バルーン等が挙げられ、単独または混合して使用できる。

【0039】

接着付与剤として、シランカップリング剤等、安定剤としてヒンダードフェノール系化合物、トリアゾール系化合物等を使用する。着色剤としては、チタンホワイト、カーボンブラック、ベンガラ等が挙げられる。⁴⁰

【0040】

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて1液型とすることもできるし、2液型とすることもできる。

【0041】

本発明によれば、金属・ガラス・塗装面はもとより、これまで良好な接着性が得られなかつたポリオレフィン材料に対しても優れた接着性を有する硬化性組成物が得られるので、本発明の硬化性組成物は、被着体が金属・ガラス・塗装面はもとより、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレンプロピレン三元共重合体(EPDPM)等のポリオレフィン共重合体またはこれらのポリオレフィン材料のいずれかを含む混合成形体などのポリオレフィン材料である場合に、同一種類の材料の接合において、及びこれら異種材料間の接合において有用性が大きい。⁵⁰

【0042】

本発明の硬化性組成物は、多くの基材に対して良好な接着性を示すため、接着剤、目地材、シーリング材、防水材、塗料・コーティング材、ライニング材、封止材、粘着テープ、粘着シート、感圧接着剤、粘着加工品等として使用することができる。

【0043】

接着剤として使用する場合、本発明の硬化性組成物が優れたゴム弾性と接着耐久性、剪断強度と剥離強度とのバランス、熱間強度を有するため、汎用用途の他、耐衝撃性が要求される精密機器部品の接着、木質フローリングやガラス類・化粧板・鏡・意匠用パネル・陶磁器質パネル等とコンクリート・P Cコンクリート・セメント間の接着等、熱膨脹率の違う異種基材間の接着、石材・発泡成形体・ガラス類・鏡・無機多孔質基材・陶磁器質タイル等の表面強度が弱い素材間及びこれらの素材と他基材間の接着、大型パネルの接着・防水シート・吸水性シートの接着等の高耐久性を要する接着・有機発泡体等の耐溶剤性の弱い素材の接着、プラスチックスフィルム・紙・アルミ箔・塩ビシート等を用いた包装用・美粧用ラミネーション接着、ビニルタイル・カーペット・プラスチックシート等の高い剥離強度を要する接着、F R P・シリコンゴム・未加硫ゴム・エンジニアリングプラスチック類等の難接着素材の接着、陶磁器質タイル・パネル用接着剤、自動車・車両のヘミング接着・ウエルボンド用接着剤、S M C用接着剤、鋼板・アルミ等のハニカムパネルのコア間及びパネルとコア間及び外枠との間の接着、コンクリートの打ち継ぎ・かさ上げ用接着剤、コンクリートの補修・補強用の鋼板の接着、コンクリートへのアンカーボルトの固定用接着剤、P Cブロック工法用接着剤、トンネル等のセグメントコンクリート間の接着¹⁰・上下水用ヒューズ管・塩ビ管継手の接着、低温断熱フォーム用接着剤、モーター・スピーカー等のフェライトとコア及びフェライトと金属プレートの接着、レンズ・プリズムの接着、光ファイバーの接続コネクターへの接着等に用いることができる。²⁰

【0044】

シーリング材としては、サイディングポートの1次、2次シール用、ブレーキランプやヘッドランプのシール用等で使用できる。

【0045】

防水材・床材としては、塗膜防水材・舗装材・床材・アスレチック材等で使用できる。塗料・コーティングとしては、弾性塗料の他に、セグメントコンクリートの防水コート、防汚塗料、船底塗料として使用可能である。また、コンクリートひび割れ部・崩落部補修用パテとしても使用できる。ライニング材として、コンクリート・鋼板・鉄筋等の防食用ライニングとしても使用可能である。封止材としてはL S I等の回路・L E D等の封止材として使用できる。³⁰

【0046】

これらの用途で使用できる基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラス類、アルミニウム・圧延鋼板・ステンレス鋼板・亜鉛処理鋼板・クロム酸処理鋼板・磷酸処理鋼板・メッキ処理鋼板・ブリキ板・鍛造品・銅板・黄銅板・亜鉛板等の金属、エポキシ・アクリル・ポリエステル等の有機塗料や無機塗料で表面処理された塗装鋼板、軟質塩ビ・弗素系ポリマー・P E T等のプラスチックシートが積層された化粧鋼板、ホーローパネル、木工材、塩化ビニル・スチロール・アクリル・A B S・ベークライト・P E T・P B T・ポリカーボネート・ナイロン・ポリイミド・ポリアリレート等のプラスチック類、発泡スチレン・発泡ウレタン・塩ビ発泡体・無機発泡体等の発泡成形体、F R P類⁴⁰・N R・N B R・S i・未加硫ゴム等のゴム類、繊維類、紙類、P Cコンクリート等のコンクリート類、自然石材・人工大理石等の石材、A L C・モルタル・石綿スレート・石膏ボード・ケイカル板、セメント、繊維強化セメント、陶磁器質タイル等の無機多孔質基材等を例示することができる。

【実施例】

【0047】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

(実施例1～10及び比較例1)

(実施例1)

表1に示したように、(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体としてサイリルMA-470(鐘淵化学工業(株)製)、サイリルSAX-220(鐘淵化学工業(株)製)及びMSポリマーS-203H(鐘淵化学工業(株)製)をそれぞれ50重量部、30重量部及び20重量部配合し、(B) 粘着付与剤としてFTR-8120(スチレン系重合体:三井化学工業(株)製):90重量部、及び(C) アクリル系重合体としてUP-1000(東亜合成(株)製):40重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、(D) 硬化触媒としてSCAT-25(ジブチル錫ジアセチルアセテート:三共有機合成(株)製):4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603(N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン:信越化学工業(株)製):4重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0049】

〔表1〕

	実施例										比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 ^{*1}	50	60	50	50	50	50	50	50	50	50	100
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 ^{*2}	30	30	30	50	50	50	50	50	50	50	50
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 ^{*3}	20	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 粘着付与剤 ^{*4}	90	-	-	110	135	170	170	170	170	170	-
(B) 粘着付与剤 ^{*5}	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 粘着付与剤 ^{*6}	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
(C) アクリル系重合体 ^{*7}	40	40	40	46	55	70	70	70	70	70	40
(E) エボキシ樹脂 ^{*8}	-	-	-	10	35	70	100	-	-	-	-
(E) エボキシ樹脂 ^{*9}	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-
(E) エボキシ樹脂 ^{*10}	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
(E) エボキシ樹脂 ^{*11}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-
(D) 硬化触媒 ^{*12}	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
エボキシ樹脂硬化剤 ^{*13}	-	-	-	1	3.5	7	10	7	7	7	-
シランカップリング剤 ^{*14}	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

10

20

30

40

【0050】

表1における各配合物質の配合量は重量部で示され、注1)～注14)は次の通りである。

*1：商品名；サイリルMA-470（加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体：鐘淵化学工業（株）製）

*2：商品名；サイリルSAX-220（加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体：鐘淵化学工業（株）製）

*3：商品名；MSポリマーS-203H（加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体：鐘淵化学工業（株）製）

*4：商品名；FTR-8120（スチレン系重合体：三井化学工業（株）製）

*5：商品名；FTR-7125（スチレン系共重合体：三井化学工業（株）製）

50

- * 6 : 商品名; F T R - 6 1 2 5 (スチレン系共重合体:三井化学工業(株)製)
- * 7 : 商品名; U P - 1 0 0 0 (東亜合成(株)製)
- * 8 : 商品名; アデカレジン E P - 4 0 0 0 (ビスフェノールアルキレンオキサイド付加工ポキシ樹脂:旭電化工業(株)製)
- * 9 : 商品名; アデカグリシロール E D - 5 0 6 (ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製)
- * 10 : 商品名; アデカレジン E P U - 1 6 A (ビスフェノールアルキレンオキサイド付加工ポキシ樹脂:旭電化工業(株)製)
- * 11 : 商品名; アデカレジン E P - 4 1 0 0 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製)
- * 12 : 商品名; S C A T - 2 5 (ジブチル錫ジアセチルアセテート:三共有機合成(株)製)
- * 13 : 商品名; バーサミン E H - 3 0 (2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール:コグニスジャパン(株)製)
- * 14 : 商品名; K B M - 6 0 3 (N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン:信越化学工業(株)製)

【0051】

(実施例2)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470、サイリルSAX-220及びMSポリマーS-203Hをそれぞれ50重量部、30重量部及び20重量部配合し、成分(B)としてFTR-7125(スチレン系共重合体:三井化学工業(株)製):90重量部、及び成分(C)としてUP-1000:40重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603:4重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。
20

【0052】

(実施例3)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470、サイリルSAX-220及びMSポリマーS-203Hをそれぞれ50重量部、30重量部及び20重量部配合し、成分(B)としてFTR-6125(スチレン系共重合体:三井化学工業(株)製):90重量部、及び成分(C)としてUP-1000:40重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603:4重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。
30

【0053】

(実施例4)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:110重量部、成分(C)としてUP-1000:45重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4000(ビスフェノールアルキレンオキサイド付加工ポキシ樹脂:旭電化工業(株)製):10重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30(2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール:コグニスジャパン(株)製):1重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。
40

【0054】

(実施例5)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:135重量部、成分(C)としてUP-1000:55重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4000:35重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:3.5重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製し
50

た。

【0055】

(実施例6)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-20を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4000:70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。
10

【0056】

(実施例7)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-20を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4000:100重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:10重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0057】

(実施例8)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-20を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカグリシロールED-506(ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製):70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。
20

【0058】

(実施例9)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-20を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-U-16A(ビスフェノールアルキレンオキサイド付加工エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製):70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。
30

【0059】

(実施例10)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-20を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4100(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製):70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。
40

【0060】

(比較例1)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470:100重量部、及び成分(C)としてUP-1000:40重量部をそれぞれ配合し攪拌した後に、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603:4
50

重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0061】

(実験方法)

実施例1～10及び比較例1において得られた上記硬化性組成物に対して、それぞれJIS K 6854-2に準じ、180度剥離試験を行った。表2に示した如く、剛性被着体には、ポリカーボネート（三菱エンジニアリング（株）製、商品名：ユーピロンNF2000）、ABS（新神戸電機（株）製、商品名：ABS-N-WN）、アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製、商品名：アクリライトL #001）、6-ナイロン（東レ（株）製、商品名：アミランCM-1021）、FRP（新神戸電機（株）製、エポキシガラスKEL-GEF）、HIPS（ニッソーフレーバー（株）製、商品名：HPS-H-31¹⁰171W）、PET（筒中プラスチック（株）製、商品名：EPG100）、ポリプロピレン（新神戸電機（株）製、商品名：PP-N-BN）、ポリエチレン（新神戸電機（株）製、EL-N-AN）を用い、たわみ性被着体には、PETフィルムを用いた。尚、接着剤の厚みは0.5mm、養生は168時間、引っ張り速度は200mm/分とした。結果を表2に示す。なお、表2の数値は、単位：kgf/25mmで示したものである。

【0062】

【表2】

被着体	実施例										比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
ポリカーボネート	4.5	3.6	2.8	5.0	9.1	10.1	10.0	7.1	8.0	11.0	4.0
ABS	4.6	3.4	3.1	5.1	9.2	10.1	10.2	7.1	8.1	11.2	5.3
アクリル樹脂	5.0	4.1	3.3	5.5	9.5	10.5	10.3	7.4	8.1	11.5	5.2
6-ナフチル	4.3	3.6	3.0	5.2	8.9	10.1	10.1	7.2	8.0	11.4	5.1
FRP	4.4	3.4	3.0	5.2	9.0	10.2	10.5	7.3	8.2	11.1	6.1
HIPS	4.5	3.4	3.1	5.1	8.8	10.0	10.3	7.1	8.3	11.2	5.1
PET	4.5	3.5	3.0	5.3	9.3	10.0	10.1	7.0	8.0	11.2	5.0
ポリプロピレン	4.5	3.2	3.3	5.0	9.2	10.1	10.1	7.1	8.1	11.2	0.5
ポリエチレン	4.2	3.4	3.3	5.1	9.0	9.9	10.0	7.1	8.0	11.0	0.4

単位: kgf/25mm

10

20

30

40

【0063】

表2に示したように、実施例1～10は、難接着性の被着体を含め、いずれの被着体においても良好な接着性を示したのに対し、比較例1は、難接着性の被着体に対する接着性が悪かった。